

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83201327.0

(61) Int. Cl.³: C 23 F 7/14

(22) Anmeldetag: 16.09.83

(30) Priorität: 30.09.82 DE 3236247

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.04.84 Patentblatt 84/17

(64) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR IT LI NL SE

**(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)**

(64) Benannte Vertragsstaaten: CH DE IT LI NL SE

**(71) Anmelder: Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)**

(64) Benannte Vertragsstaaten: BE FR

**(72) Erfinder: Wittel, Klaus, Dr.
Bernusstrasse 25
D-6000 Frankfurt am Main(DE)**

**(72) Erfinder: Schiefer, Peter
Alt Oberliederbach 27
D-6237 Liederbach(DE)**

**(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)**

(54) Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium.

(57) Bei einem Verfahren zum Aufbringen von Umwandlungsüberzügen auf Aluminiumoberflächen kommen Lösungen, die Titan- und/oder Zirkon-, Fluorid- und Phosphationen enthalten, jedoch frei von Nitrat-, Nitrit- und Chromionen sowie von organischen film-bildenden Polymeren und Tannin sind, zum Einsatz. Um Abwasserprobleme, eine komplizierte Badüberwachung sowie Schwierigkeiten bei einer Folgebehandlung zu vermeiden, werden die Aluminiumoberflächen mit einer Lösung, die einen pH-Wert von maximal 3,5 aufweist und die

- mindestens 1 g/l Zirkonionen und/oder
- mindestens 0,5 g/l Titanionen sowie
- mindestens 1,5 g/l Phosphationen

enthält, in Berührung gebracht. In der Lösung sollen die Molverhältnisse von Phosphationen zu Zirkon- und/oder Titanionen mindestens 0,5 und von Fluorionen zu Zirkon- und/oder Titanionen mindestens 5 betragen. Die Beschaffenheit des aufgetragenen Lösungsfilms ist derart zu wählen,

daß beim nachfolgenden Aufdrehen ein Schichtgewicht von 10 bis 300, vorzugsweise 20 bis 200 mg/m² resultiert. Bevorzugt sind Molverhältnisse von Phosphationen zu Zirkon- und/oder Titanionen von maximal 5 und von Fluorid- zu Zirkon- und/oder Titanionen von maximal 15.

METALLGESELLSCHAFT AG

Frankfurt, 28.09.1982
-DROZ/HSZ-

Nr. 8796 M

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Umwandlungsüberzügen auf Aluminiumoberflächen mittels Lösungen, die Titan- und/oder Zirkon-, Fluorid- und Phosphationen enthalten, jedoch frei von Nitrat-, Nitrit- und Chromionen sowie von organischen filmbildenden Polymeren und Tannin sind.

Zur chemischen Oberflächenbehandlung von Metallen, beispielsweise als Vorbereitung für den Auftrag von Lacken, Klebern und Kunststoffen, sind Verfahren bekannt, bei denen in der ersten Stufe die Metalloberfläche gereinigt, in der zweiten Stufe mit Wasser gespült und in der dritten Stufe schließlich mit einer wässrigen, chemische Umwandlungsüberzüge bildenden Lösung benetzt und der Flüssigkeitsfilm aufgetrocknet wird. Hierdurch wird auf dem Metall ein dünner, nichtmetallischer Überzug gebildet, der bei entsprechend gewählter Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und der Reaktionsbedingungen die Oberflächenqualität entscheidend verbessern kann. So können sich z.B. Überzüge aus Lacken, Klebern und Kunststoffen gegebenenfalls in Form von Folien durch eine wesentlich größere Haftung und einen beachtlich erhöhten Korrosionsschutz auszeichnen, wenn sie auf derartig vorbehandeltem Metall aufgebracht werden.

Derartige Verfahren arbeiten z.B. mit einer wässrigen Lösung, die sechswertiges Chrom, dreiwertiges Chrom, Alkaliionen und Siliziumdioxid in bestimmten Mengenverhältnissen enthält und Überzüge für die elektrische Isolation, für den Korrosionsschutz und als Haftgrund für Lacke und dergl. erzeugt (DE-AS 17 69 582).

Auch können Überzüge auf Metalloberflächen mit Hilfe von Überzugsmitteln hergestellt werden, die eine Verbindung des sechswertigen Chroms und einen polymeren organischen Stoff enthalten (sogen. Primer) und anschließend aufgetrocknet bzw. eingebrannt werden (AP-PS 197 164).

Infolge der Anwesenheit von sechswertigem Chrom ist den vorgenannten Verfahren der Nachteil gemeinsam, daß insbesondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Applikation des Überzugsmittels und der Handhabung des beschichteten Metalles erforderlich sind und daß bei Verwendung derartig beschichteter Metalle als Behältermaterial für Lebensmittel und Getränke eine Beeinflussung des Behälterinhaltes nicht auszuschließen ist.

Um die mit der Verwendung von sechswertiges Chrom enthaltenen Behandlungsflüssigkeiten verbundenen Nachteile zu vermeiden, ist es weiterhin bekannt, die gereinigte Metalloberfläche, insbesondere von Eisen, Zink und Aluminium, mit einer sauren wäßrigen Lösung, die Chrom-III-Ionen, Phosphationen und fein verteilte Kieselsäure, gegebenenfalls auch Azetat-, Maleinat-, Zink- und/oder Manganionen, enthält, zu benetzen und den Lösungsfilm aufzutrocknen (DE-OS 27 11 431). Obgleich dieses Verfahren gegenüber den vorgenannten erhebliche Vorteile aufweist, ist nachteilig, daß bei Verwendung der beschichteten Metalle als Behältermaterial eine gewisse Beeinflussung von Lebensmitteln und Getränken infolge des Chrom-III-Gehalts der Schicht nicht gänzlich auszuschließen ist und daß die Behandlungsflüssigkeit durch Bildung von schwerlöslichem Chromphosphat zur Instabilität neigt.

Eine andere Verfahrenskategorie zum Aufbringen von Umwandlungsüberzügen speziell für Aluminiumoberflächen sieht die Tauch- oder Spritzbehandlung mit Kompositionen vor, die bestimmte Mengen Zirkon und/oder Titan sowie Phosphat und aktives Fluorid (US-PS 4 148 670) oder Polyacrylsäure bzw. -Ester und Fluozirkonsäure, Fluotitansäure oder Fluokieselsäure (US-PS 4 191 596) oder Tannin zusammen mit Titan und

Fluorionen (US-PS 4 054 466) oder aber komplexe Fluoride des Bors, Titans oder Zirkons zusammen mit Oxidationsmitteln, wie Natriummetanitrobenzolsulfonat (DE-AS 19 33 013) enthalten.

Die zuletzt genannten Verfahren sind nachteilig, indem infolge wasserlöslicher Bestandteile des Überzugsmittels eine Spülbehandlung erforderlich ist, die häufig zu einem schwierig aufbereitbaren Abwasser führt oder aber nur eine vergleichsweise komplizierte Badüberwachung zu brauchbaren Ergebnissen führt. Tanninhaltige Überzugsmittel führen mitunter zu einer unerwünschten Verfärbung der behandelten Metalloberfläche. Wegen der Vielfalt der bekannten Tannine sind die Überzugsmittel hinsichtlich ihrer Wirkung zudem nur schwer zu reproduzieren. Polymere enthaltende Überzugsmittel neigen zu einer Alterung des Polymers und zur Instabilität vor allem in Form der Konzentrate. Insbesondere nicht vorhersehbar ist auch eine gewisse Unverträglichkeit mit anschließend aufgetragenen organischen Überzügen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von Umwandlungsüberzügen auf Aluminiumoberflächen bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile vermeidet und dennoch einfach und ohne zusätzlichen Aufwand durchführbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Aluminiumoberfläche mit einer Lösung, die einen pH-Wert von maximal 3,5 aufweist und die mindestens 1 g/l Zirkonionen und/oder mindestens 0,5 g/l Titanionen sowie mindestens 1,5 g/l Phosphationen enthält, in der die Mol-Verhältnisse von Phosphationen zu Zirkon- und/oder Titanionen mindestens 0,5 und von Fluoridionen zu Zirkon- und/oder Titanionen mindestens 5 betragen, derart in Berührung bringt, daß beim nachfolgenden Auftrocknen des

Flüssigkeitsfilms ein Schichtgewicht von 10 - 300 mg/m² resultiert.

Die Lösung kann mit der Aluminiumoberfläche auf jede herkömmliche Art, wie durch Tauchen und anschließendes Abtropfenlassen, Übergießen und Abschleudern, Bürsten, Spritzen unter Verwendung von Ein- oder Zweistoffdüsen, Sprühen oder Aufwalzen mit platten oder strukturierten Walzen im Gleich- oder Gegenlauf, in Berührung gebracht werden. Aufwalzverfahren sind wegen der vergleichsweise präzisen Dosierung der Lösungsmengen besonders geeignet. Die Aufbringung einer Lösungsmenge von ca. 3 - 20 ml/m² Aluminiumoberfläche ist besonders vorteilhaft. Wegen der geringen abzdampfenden Wassermenge sollte die Lösungsmenge möglichst im unteren Bereich liegen.

Die Auftrocknung des auf die Aluminiumoberfläche aufgetragenen Lösungsfilms kann grundsätzlich bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Zwecks verbesserter Ausbildung des Umwandlungsüberzuges sollten jedoch höhere Temperaturen, vorzugsweise von 50 - 120°C - angegeben als Objekttemperatur - , angestrebt werden.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung wird die Aluminiumoberfläche mit einer Lösung in Berührung gebracht, in der das Mol-Verhältnis von Phosphationen zu Zirkon- und/oder Titanionen maximal 5 beträgt. Hierdurch ist einerseits eine einwandfreie Schichtausbildung gewährleistet, andererseits wird vermieden, daß schwerlösliches Zirkonphosphat ausfällt.

Weiterhin ist es vorteilhaft, die Aluminiumoberfläche mit einer Lösung, in der das Mol-Verhältnis von Fluorid- zu Zirkon- und/oder Titanionen maximal 15 beträgt, in Berührung zu bringen. Durch das erhöhte Fluoridangebot wird die auf der Aluminiumoberfläche stattfindende Reaktion beschleunigt.

Zudem läßt sich eine die vorerwähnte einwandfreie Schichtausbildung vorteilhafte Phosphatkonzentration einwandfrei stabilisieren.

Hinsichtlich einer Folgebehandlung durch Aufbringen eines organischen Überzuges werden optimale Ergebnisse erzielt, wenn in weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung die Aluminiumoberflächen mit einer Lösung derart in Berührung gebracht werden, daß ein Schichtgewicht von 20 - 200 mg/m² resultiert.

Vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Aluminiumoberflächen gründlich zu reinigen. Die Reinigung kann mit sauren Reinigern auf Basis Phosphorsäure oder Schwefelsäure, die auch einen Gehalt an Tensid, insbesondere nichtionogener Art, gegebenenfalls auch Fluorid enthalten sollten oder aber mit stark alkalischen Reinigern, z.B. mit einem Gehalt an Natronlauge, kondensiertem Phosphat und Tensid durchgeführt werden. Anschließend ist gründlich mit Wasser, in der letzten Stufe am zweckmäßigsten mit voll entsalztem Wasser zu spülen. Je nach Art der Verschmutzung kann auch mit oder ergänzend mit halogenierten Kohlenwasserstoffen entfettet werden.

Die Erfindung wird anhand der Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

B e i s p i e l e

Aluminiumbleche der Abmessung 100 x 200 mm wurden in einem stark alkalischen Reiniger auf Basis Natronlauge, kondensiertes Phosphat, nichtionogenes Tensid bei 65°C während 15 sec im Tauchen gereinigt, mit Wasser gründlich gespült und durch Abquetschwalzen von überschüssigem Spülwasser befreit. Anschließend wurden die gereinigten Aluminiumbleche für ca. 1 sec in die Behandlungslösung von Reaktionstemperatur getaucht und

zwischen Rillenwalzen bzw. glatten Walzen derart geführt, daß 6 bzw. 3 ml Lösungsfilm pro m^2 Aluminiumoberfläche verblieb.

Die Auftrocknung der Lösung erfolgte bei 80°C Objekttemperatur.

Die zum Einsatz gebrachten Lösungen, die sämtlich einen pH-Wert im Bereich von 1,5 - 2,0 hatten, wiesen die nachfolgend tabellarisch zusammengestellte Beschaffenheit auf. Die Mengenangaben bezüglich eingebrachter Chemikalien bzw. bezüglich des Titan- und Zirkongehaltes sind in g/l gemacht.

Lösung	H_2TiF_6	H_2ZrF_6	PO_4	NH_4F
1	5,30	-	4,15	3,60
2	7,85	-	3,18	1,77
3	10,20	-	4,14	2,30
4	-	6,03	3,68	3,23
5	-	8,46	2,72	1,51
6	-	6,66	2,14	1,89

Lösung	Ti	Zr	Molverhältnisse	
			PO_4 : Ti bzw. Zr	F : Ti bzw. Zr
1	1,54	-	1,35	9,0
2	2,28	-	0,70	7,0
3	2,96	-	0,70	7,0
4	-	2,65	1,33	9,0
5	-	3,72	0,70	7,0
6	-	2,93	0,70	7,6

Lösung	aufgebrachte Lösungsmenge in ml	erzeugtes Schichtgewicht in mg/m^2
1	6	78
2	6	77
3	6	100
4	3	39
5	6	76
6	3	32
A	6	60

Zum Vergleich wurden Bleche herangezogen, die mit einer 5 g/l Chromsäure und 5 g/l Kieselsäure (in Form von Aerosil) enthaltenden Lösung behandelt worden waren (mit Lösung A bezeichnet) bzw. dienten Bleche, die lediglich entfettet und mit voll entsalztem Wasser gespült worden waren (im nachfolgenden mit B bezeichnet).

Im Anschluß an die Aufbringung des Umwandlungsüberzuges wurden die Aluminiumbleche mehreren Tests unterworfen.

Innerhalb einer ersten Testserie wurden die mit dem Umwandlungsüberzug versehenen Aluminiumbleche mit einem Epoxidlack (Mobil SHX 2636) lackiert und die Lackhaftung nach dem T-Biege-Test geprüft.

Eine zweite Serie von Aluminiumblechen wurde mit einem Goldlack versehen und nach dem Kochtest einer Prüfung auf Blasenbildung, Verfärbung und Lackablösung unterworfen.

Bei einer dritten Serie von Aluminiumblechen wurde mit Hilfe eines Heißsiegellackes auf PVC-Basis eine Hart-PVC-Folie aufgesiegelt und die Haftung der Folie nach dem Schältest ermittelt.

Die Testdurchführung wird wie folgt erläutert:

Beim T-Biegetest werden lackierte Bleche um 180° gebogen. Der Radius der Biegung ergibt sich aus der Wahl der wie ein Dorn wirkenden Zwischenlage. Üblicherweise verwendet man ein oder mehrere Bleche der gleichen Dicke wie das Testblech. Bei der schwersten Beanspruchung wird ohne Zwischenlage gearbeitet und das Blech so weit gebogen, bis sich die unbehandelten Seiten berühren (sogen. T-0-Biegung). Die Biegung über ein Blech wird als T-1-Biegung, um zwei Bleche als T-2-Biegung bezeichnet. Nach der Biegung wird die Lackhaftung durch Aufbringen und Entfernen von Klebeband im Bereich der durch die Biegung beanspruchten Stelle ermittelt.

In der unten angegebenen Tabelle sind die Testergebnisse hinsichtlich der Lackablösung für den T-Biegetest in Prozent - bezogen auf die Biegestelle - angegeben.

Der Kochtest besteht darin, die lackierten Aluminiumbleche zunächst 3 Stunden in voll entsalztem Wasser zu kochen und dann Blasenbildung und Verfärbung zu beurteilen. Dabei wird bei einem Teil der Bleche vor der Kochbehandlung entsprechend dem vorgenannten T-Biegetest bzw. entsprechend der Schlagtiefung zusätzlich eine mechanische Beanspruchung herbeigeführt. Bei der Beanspruchung gemäß Schlagtiefung läßt man kurz nach Aushärtung des Lackes und bei Umgebungstemperatur einen Fallkörper aus bestimmter Höhe mit einem kugelförmig ausgestalteten Schlagteil (Kugeldurchmesser 15,9 mm) auf die unlackierte Blechseite aufschlagen.

Der Schältest zeichnet sich dadurch aus, daß Blechstreifen bzw. mit einem Umwandlungsüberzug versehene Blechstreifen von 200 mm Länge und 15 mm Breite einseitig mit einem Siegellack versehen werden und dann mittels beheizter Preßbacken bei einem Anpreßdruck von 300 Newton/cm^2 , einer Anpreßdauer von 4 sec und einer Temperatur der vorgeheizten Preßbacken von 180°C mit einer PVC-Folie versehen werden. Nach dreitägiger Lagerung in Wasser wird durch Abziehen der Folie der Haftungsverlust gegenüber einem nicht in Wasser gelagerten Blech ermittelt und in Prozent angegeben. Die Abzugsgeschwindigkeit der Folie beträgt dabei 30 mm/min.

Die Ergebnisse der vorstehend genannten Tests sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt. Zu ergänzen ist, daß innerhalb des Kochtests bei den mit einem Umwandlungsüberzug versehenen Blechen eine minimale, gerade erkennbare Verfärbung zu beobachten war. Bei den gemäß der Schlagtiefung mechanisch beanspruchten Blechen war eine geringfügige Lackablösung gerade feststellbar. Die lediglich entfetteten und mit voll entsalztem Wasser gespülten Bleche zeigten eine vollständige Lackablösung.

Ergebnisse der Tests

Lösung	T2-Biegetest	Blasen	Kochtest	T1-Biegetest	Schältest
1	< 5	0		< 5	26
2	10	0		5	16
3	5	0		5	19
4	0	0		< 5	15
5	10	0		0	20
6	< 5	0		< 5	21
A	0	0		< 5	17
B	80	100		100	100

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zum Aufbringen von Umwandlungsüberzügen auf Aluminiumoberflächen mittels Lösungen, die Titan- und/oder Zirkon-, Fluorid- und Phosphationen enthalten, jedoch frei von Nitrat-, Nitrit- und Chromionen sowie von organischen filmbildenden Polymeren und Tannin sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen mit einer Lösung, die einen pH-Wert von maximal 3,5 aufweist und die
mindestens 1 g/ Zirkonionen und/oder
mindestens 0,5 g/l Titanionen sowie
mindestens 1,5 g/l Phosphationen
enthält, in der die Molverhältnisse von Phosphationen zu Zirkon- und/oder Titanionen mindestens 0,5 und von Fluoriden zu Zirkon- und/oder Titanionen mindestens 5 betragen, derart in Berührung bringt, daß beim nachfolgenden Auftrocknen des Flüssigkeitsfilms ein Schichtgewicht von 10 bis 300 mg/m² resultiert.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen mit einer Lösung, in der das Molverhältnis von Phosphationen zu Zirkon- und/oder Titanionen maximal 5 beträgt, in Berührung bringt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumoberflächen mit einer Lösung, in der das Molverhältnis von Fluorid- zu Zirkon- und/oder Titanionen maximal 15 beträgt, in Berührung bringt.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen mit einer Lösung derart in Berührung bringt, daß ein Schichtgewicht von 20 bis 200 mg/m² resultiert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0106389

Nummer der Anmeldung

EP 83 20 1327

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 14, April 1982, Seite 297, Nr. 108886q, Columbus, Ohio, US & JP - A - 81 163 280 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) 15.12.1981	1-4	C 23 F 7/14
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 18, Oktober 1979, Seite 219, Nr. 144331k, Columbus, Ohio, US & JP - A - 79 68 734 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) 02.06.1979	1-3	
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 26, Juni 1979, Seite 303, Nr. 208761q, Columbus, Ohio, US & JP - A - 79 24 232 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) 23.02.1979 * Abstract *	1-3	
A	--- US-A-4 338 140 (G.A. REGHI)		
A	--- DE-A-2 701 927 (METALLGESELLSCHAFT AG)		
A	--- DE-B-1 277 644 (METALLGESELLSCHAFT AG)		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-01-1984	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPA Form 1503 03.82